

SUBSTRATE FOR DISPLAY DEVICE

Publication number: JP2003118045

Publication date: 2003-04-23

Inventor: ARAKAWA KOHEI; AONO TOSHIAKI; KOSEKI KEISUKE

Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- **international:** G02F1/1333; B32B27/00; B32B27/20; C08K3/00; C08L101/00; G02B1/10; G02F1/13; B32B27/00; B32B27/20; C08K3/00; C08L101/00; G02B1/10; (IPC1-7): B32B27/20; B32B27/00; C08K3/00; C08L101/00; G02B1/10; G02F1/1333

- **European:**

Application number: JP20010319685 20011017

Priority number(s): JP20010319685 20011017

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2003118045

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a substrate for a display device easily made lightweight and thin, strong against an impact, having excellent gas barrier properties and showing high capacity in a wide zone. **SOLUTION:** The substrate for the display device is constituted by providing at least one gas barrier layer, which contains inorganic particles containing ultrafine particles with a weight mean particle size (D₅₀) of 10-200 nm and an aspect ratio of below 20 and an organic material, between water vapor barrier layers with a water vapor permeability (0-40 deg.C, humidity of 90% RH) of 2 g/m² /day/atm or less. Alternatively, the substrate for the display device is constituted by providing at least one gas barrier layer, which contains inorganic particles containing ultrafine particles with a weight mean particle size (D₅₀) of 10-20 nm and an aspect ratio of below 20 and the organic material, between water vapor barrier layers with a water vapor permeability (25 deg.C, humidity of 90% RH) of 2 g/m² /day/atm or less.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-118045

(P2003-118045A)

(43) 公開日 平成15年4月23日 (2003.4.23)

(51) Int.Cl'	識別記号	F 1	コード(参考)
B 32 B 27/20		B 32 B 27/20	Z 2 H 0 9 0
27/00		27/00	A 2 K 0 0 9
	101		1 0 1 4 F 1 0 0
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	4 J 0 0 2
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	

審査請求 未請求 検索項目の数10 O.L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-319685(P2001-319685)	(71) 出願人	000005201 富士写真フィルム株式会社 静岡県富士宮市中沼210番地
(22) 出願日	平成13年10月17日 (2001. 10. 17)	(72) 発明者	荒川 公平 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フィルム株式会社内
		(72) 発明者	青野 俊明 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フィルム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 廣田 浩一 (外1名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表示装置用基板

(57) 【要約】

【課題】 絶縁化・薄型化が容易で、衝撃に強く、ガスバリア性に優れ、広帯域において高性能を示す表示装置用基板の提供。

【解決手段】 水蒸気透過率(0~40°C、温度90%RH)が、 $2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である水蒸気バリア層間に、重量平均粒径(D50)が10~20.0nm、アスペクト比が2.0未満の超微粒子を含む無機粒子と、有機素材とを含むガスバリア層を少なくとも一層有することを特徴とする表示装置用基板である。水蒸気透過率(25°C、温度90%RH)が、 $2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である水蒸気バリア層間に、重量平均粒径(D50)が10~20.0nm、アスペクト比が2.0未満の超微粒子を含む無機粒子と、有機素材とを含むガスバリア層を少なくとも一層有することを特徴とする表示装置用基板である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水蒸気透過率（0～40°C、湿度90%RH）が、 $2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である水蒸気バリヤ層間に、重量平均粒径（D50）が1.0～2.0nm、アスペクト比が2.0未満の超微粒子を含む無機粒子と、有機素材とを含むガスバリヤ層を少なくとも一層有することを持つとする表示装置用基板。

【請求項 2】 水蒸気透過率（25°C、湿度90%RH）が、 $2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である水蒸気バリヤ層間に、重量平均粒径（D50）が1.0～2.0nm、アスペクト比が2.0未満の超微粒子を含む無機粒子と、有機素材とを含むガスバリヤ層を少なくとも一層有することを持つとする表示装置用基板。

【請求項 3】 ガスバリヤ層における酸素透過率（0～40°C、湿度6.5%RH以下）が、 $5\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である諸請求項 1又は 2に記載の表示装置用基板。

【請求項 4】 有機素材が、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、及び、該オルガノシランの部分縮合物、の少なくともいずれかを含む請求項 1から 3のいずれかに記載の表示装置用基板。

【請求項 5】 有機素材が、更に、オルガノポリシロキサン、シリル基含有ビニル系重合体、シリル基含有フッ素系重合体、ポリビニルアルコール、及び、エチレンービニルアルコール共重合体の少なくともいずれかを含む請求項 1から 4のいずれかに記載の表示装置用基板。

【請求項 6】 有機素材が硬化された請求項 1から 5のいずれかに記載の表示装置用基板。

【請求項 7】 無機粒子における、重量平均粒径（D50）が1.0～2.0nmの超微粒子の割合が、少なくとも1質量%である請求項 1から 6のいずれかに記載の表示装置用基板。

【請求項 8】 水蒸気バリヤ層が、ノルボルネン樹脂を含む請求項 1から 7のいずれかに記載の表示装置用基板。

【請求項 9】 水蒸気透過率（0～40°C、湿度90%RH）が、 $2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である水蒸気バリヤ層上に、有機素材及び無機粒子生成物質を含有するガスバリヤ層形成用材料を塗布し、更に前記水蒸気バリヤ層を接着し、有機素材を硬化させて得られることを持つとする表示装置用基板。

【請求項 10】 水蒸気バリヤ層形成用材料と、有機素材及び無機粒子生成物質を含有するガスバリヤ層形成用材料とを共押し出しして得られ、水蒸気透過率（0～40°C、湿度90%RH）が $2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である水蒸気バリヤ層間に、ガスバリヤ層を少なくとも一層有することを持つとする表示装置用基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パソコン、AV機

器、携帯電話、情報通信機器、ゲームやシミュレーション機器、及び、車載用のナビゲーションシステム等、種々の分野の表示装置等に好適な液晶表示装置に用いられる表示装置用基板に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、情報機器、通信機器等に、STN型液晶表示装置、MIM液晶表示装置、TFT液晶表示装置等が使用されている。これらの液晶表示装置用の基板としては、厚み1mm以下のホウケイ酸ガラス板、ソーダライムガラス板、無アルカリガラス板等が用いられている。しかし、ガラス基板は、耐衝撃性が低く、落下によって割れる等の問題があるため、プラスチック基板で代替させるニーズが高い。

【0003】しかし、プラスチック基板は、ガラス基板に比べ、酸素等に対するガスバリヤ性が低い。このため、好適に液晶の性能を維持するためには、高いガスバリヤ性が必要とされ、プラスチック基板にガスバリヤ性を付与する技術が種々検討されている。

【0004】例えば、特許第3054235号公報では、ガスバリヤ層として、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ビニルアルコール及びその共重合体等の樹脂で形成された層や、二酸化珪素等の無機化合物等の蒸着層等が開示されている。また、特許第3059866号には、厚み0.0.0.15～0.2.5mmの超薄ガラスをプラスチックに貼り付ける方法が開示されている。

【0005】しかし、ポリビニルアルコール等の有機物で、所望のガスバリヤ性を有する層を形成するには、厚い層を形成することが必要とされる。又、温度によってガスバリヤ特性が大きく影響を受ける。無機化合物を用いれば、層の厚みを薄くすることはできるが、応力が加わるとひびが入る等の問題、高コストになる問題等がある。超薄ガラスを用いる場合には、超薄ガラスが割れ易く、歩留まり良く貼合すことが技術的に困難であり、高コストになる問題等がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、軽量化・薄型化が容易で、衝撃に強く、ガスバリヤ性に優れ、広帯域において高性能を示す表示装置用基板を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、<1> 水蒸気透過率（0～40°C、湿度90%RH）が、 $2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である水蒸気バリヤ層間に、重量平均粒径（D50）が1.0～2.0nm、アスペクト比が2.0未満の超微粒子を含む無機粒子と、有機素材とを含むガスバリヤ層を少なくとも一層有することを持つとする表示装置用基板である。

< 2 > 水蒸気透過率（25°C、湿度9.0%RH）が、 $2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である水蒸気バリヤ層間に、重量平均粒径（D5.0）が1.0～2.0nm、アスペクト比が2.0未満の超微粒子を含む無機粒子と、有機素材とを含むガスバリヤ層を少なくとも一層有することを特徴とする表示装置用基板である。

< 3 > ガスバリヤ層における酸素透過率（0～4.0°C、湿度6.5%RH以下）が、 $5\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である前記< 1 >又は< 2 >に記載の表示装置用基板である。

< 4 > 有機素材が、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、及び、該オルガノシランの部分縮合物、の少なくともいずれかを含む前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

【0008】< 5 > 有機素材が、更に、オルガノポリシロキサン、シリル基含有ビニル系重合体、シリル基含有フッ素系重合体、ポリビニルアルコール、及び、エチレン-ビニルアルコール共重合体の少なくともいずれかを含む前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

< 6 > 有機素材が硬化された前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

< 7 > 無機粒子における、重量平均粒径（D5.0）が1.0～2.0nmの超微粒子の割合が、少なくとも1質量%である前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

< 8 > 水蒸気バリヤ層が、ノルボルネン樹脂を含む前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

< 9 > 水蒸気透過率（0～4.0°C、湿度9.0%RH）が、 $2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である水蒸気バリヤ層上に、有機素材及び無機粒子生成物質を含有するガスバリヤ層形成用材料を塗布し、更に前記水蒸気バリヤ層を積層し、有機素材を硬化させて得られることを特徴とする表示装置用基板である。

< 10 > 水蒸気バリヤ層形成用材料と、有機素材及び無機粒子生成物質を含有するガスバリヤ層形成用材料とを共押し出しして得られ、水蒸気透過率（0～4.0°C、湿度9.0%RH）が $2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である水蒸気バリヤ層間に、ガスバリヤ層を少なくとも一層有することを特徴とする表示装置用基板である。

【0009】又、本発明においては、以下の態様が好ましい。

< 11 > ガスバリヤ層における酸素透過率（0～4.0°C、湿度6.5%RH以下）が、 $5\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である前記< 9 >又は< 10 >に記載の表示装置用基板である。

< 12 > 有機素材が、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、及び、該オルガノシランの部分縮合物、の少なくともいずれかを含む前記< 9 >から< 11 >

のいずれかに記載の表示装置用基板である。

【0010】< 13 > 有機素材が、更に、オルガノポリシロキサン、シリル基含有ビニル系重合体、シリル基含有フッ素系重合体、ポリビニルアルコール、及び、エチレン-ビニルアルコール共重合体の少なくともいずれかを含む前記< 9 >から< 12 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

< 14 > 無機粒子における、重量平均粒径（D5.0）が1.0～2.0nmの超微粒子の割合が、少なくとも1質量%である前記< 9 >から< 13 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

< 15 > 水蒸気バリヤ層が、ノルボルネン樹脂を含む前記< 9 >から< 14 >のいずれかに記載の表示装置用基板である。

【0011】【発明の実施の形態】以下、本発明の表示装置用基板を詳細に説明する。本発明の表示装置用基板は、水蒸気バリヤ層間に、ガスバリヤ層を少なくとも一層有し、必要に応じてその他の層を有する。

【0012】【ガスバリヤ層】

<酸素透過率>前記ガスバリヤ層における酸素透過率（0～4.0°C、湿度6.5%RH以下）としては、 $5\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 以下であるのが好ましく、 $2\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 以下であるのがより好ましい。前記ガスバリヤ層は、水蒸気バリヤ層で挟まれているため、低温度における酸素透過率を抑えることができれば、表示装置用基板全体として高いガスバリヤ性が達成される。

【0013】前記ガスバリヤ層における酸素透過率（25°C、湿度9.0%RH）としては、ガスバリヤ性の点で、 $0.5\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であるのが好ましく、 $0.4\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であるのがより好ましい。尚、前記酸素透過率は、ガス透過率測定装置（OX-TRAN2/20、モコン社製）により求めた値である。

【0014】<ガスバリヤ層の組成>前記ガスバリヤ層は、無機粒子及び有機素材を含み、必要に応じてその他他の成分を含有する。

-無機粒子-

前記無機粒子は、重量平均粒径（D5.0）が1.0～2.0nm、アスペクト比が2.0未満の超微粒子を含有する必要があり、該重量平均粒径（D5.0）が1.0～1.0nmの超微粒子を含むのが好ましい。該無機粒子における、前記超微粒子の割合としては、少なくとも1質量%が好ましく、1.0質量%以上がより好ましい。前記超微粒子が含まれないと、無機粒子を含有させることによるガスバリヤ性向上効果が表されない。

【0015】前記無機粒子としては、例えば、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、窒化物、及び、各種金属粉等のほか、各種無機層状化合物等が挙げられ

る。

【0016】前記酸化物としては、例えば、酸化ジルコニウム、シリカ、珪藻土、アルミナ（アルミナソル等）、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化スズ、酸化アンチモン、フェライト類等が挙げられる。前記水酸化物としては、例えば、水酸化ジルコニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム等が挙げられる。前記炭酸塩としては、例えば、炭酸ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイト等が挙げられる。前記硫酸塩としては、例えば、硫酸ジルコニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石膏鐵雜等が挙げられる。

【0017】前記ケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸カルシウム（ウォラストナイト、ゾノトライト）、タルク、クレー、マイカ、モンモリロナイト、ペントナイト、活性白土、セビオライト、イモゴライト、セリサリト、ガラス繊維、ガラスピース、シリカ系パルン等が挙げられる。前記空化物としては、例えば、空化ジルコニウム、空化アルミニウム、空化ホウ素、空化ケイ素等が挙げられる。前記各種金属粉としては、例えば、ジルコニウム等の粒子が挙げられる。

【0018】前記無機層状化合物としては、天然スメクタイト、合成スメクタイト等のスメクタイト、膨潤性合成雲母、バーミキュライト等の膨潤性の無機層状化合物が特に好適に挙げられる。前記スメクタイトは、中心に S_i が入った $S_i - O$ 四面体が平面に広がった四面体シートと、 A_1 、 Mg 等の金属原子が中心に入った八面体シートと、が $2:1$ で構成された構造を有する。前記スメクタイトにおいて、四面体型では S_i が A_1 に置換された構造、八面体型では A_1 が Mg に置換された構造となっているため、スメクタイトの結晶層は、プラス電荷が不足し、表面荷電がマイナスとなっている。前者の場合、四面体置換型（四面体荷電体）であり、例えば、ハイドロライト、ノントロナイト、ポルコンスコアイト、サボナイト、等が挙げられる。後者の場合、八面体置換型（八面体荷電型）であり、例えば、モンモリロナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト等が挙げられる。

【0019】前記スメクタイトのうち、天然スメクタイトとしては、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、等が製品化されている。合成スメクタイトとしては、サボナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト、等が製品化されている。

【0020】前記膨潤性の無機層状化合物としては、一般式 $A(B, C)_{2-3} Si_{4O_10}(\text{OH}, F, O)$ 2【但し、Aは、Na及びLiの何れか、B及びCは、Mg及びLiの何れかである】等で表される。

【0021】前記膨潤性合成雲母としては、例えば、Naテトラシックマイカ $NaMg_2Si_5(OH)_4$ 又は $LiMg_2Si_5(OH)_4$ 等が挙げられる。

F2、Na又はLiテニオライト ($NaLi$) Mg_2Li (Si_4O_10) F2、Na又はLiヘクトライト ($NaLi$) $1/3Mg_2/3Li_1/3(Si_4O_10)$ F2、等が挙げられる。

【0022】前記無機層状化合物の中でも、水による膨潤度が大きく、水中で容易に劈開し安定したジルを形成し易い点で、ペントナイト、膨潤性合成雲母等が好ましく、特に、膨潤性合成雲母が好適である。

【0023】前記無機粒子としては、以上のはか、チタン酸ジルコン酸鉛、アルミニウムボレート、硫化モリブデン、炭化ケイ素、ホウ酸亜鉛等が挙げられる。これらの無機粒子は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0024】前記ガスバリヤ層における、前記無機粒子の含有量としては、1~90体積%が好ましく、5~70体積%がより好ましく、10~50体積%が更に好ましい。前記無機粒子の含有量が、1体積%未満であると、ガスバリヤ性が充分でないことがある一方、90体積%を超えると、製膜性が良好でないことがある。

【0025】-有機素材-

前記有機素材としては、前記ガスバリヤ層に好適に分散可能であれば特に制限はないが、前記無機粒子がガスバリヤ層中で良好に分散され、ガスバリヤ性が高い点で、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、該オルガノシランの部分縮合物、オルガノボリシロキサン、シリル基含有ビニル系重合体、シリル基含有フッ素系重合体、ポリビニルアルコール、及び、エチレン-ビニルアルコール共重合体の少なくともいずれかを含むのが好ましい。

【0026】-オルガノシラン-

前記オルガノシランとしては、特に制限はないが、下記一般式 (a) で表されるオルガノシランが好ましい。

一般式 (a) : $R_1 n Si(O R_2)_4-n$

【0027】但し、一般式 (a)において、R 1は、同一又は異なる炭素数1~8の有機基である。R 2は、同一又は異なる炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~6のアシル基、及び、フェニル基の少なくともいずれかである。nは0~2の整数である。

【0028】一般式 (a)において、R 1としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、i-ブロビル基等のアルキル基、マークロロプロビル基、ビニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロビル基、マークリシドキシプロビル基、マークマクリルオキシプロビル基、マークメルカフトプロビル基、フェニル基、3, 4-エボキシシクロヘキシリル基等が挙げられる。一般式 (a)において、R 2が炭素数1~5のアルキル基である場合、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、i-ブロビル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ベンチル基等が挙げられる。

又、R 2が炭素数1~6のアシル基である場合、例え

は、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カブロイル基等が挙げられる。R₂としては、表示装置用基板におけるガスパリヤ性に優れる点で、アルキル基が特に好ましい。

【ロロ29】一般式(a)におけるnの値としては、3以上であると、高分子量化できず好ましくないことがある。一般式(a)において、nが0であるオルガノシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラアセチルオキシシラン、及び、テトラフェノキシシラン等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【ロロ30】一般式(a)において、nが1であるオルガノシランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロビルトリメトキシシラン、n-プロビルトリエトキシシラン、i-プロビルトリメトキシシラン、i-プロビルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ベンズルトリメトキシシラン、シクロヘキシリトリメトキシシラン、シクロヘキシリトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、3-(3,4-エボキシシクロヘキシリ)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エボキシシクロヘキシリ)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロビルトリエトキシシラン。

【ロロ31】ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、3-クロロプロビルトリメトキシシラン、3-クロロプロビルトリエトキシシラン、3-トリフォロプロビルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフォロプロビルトリエトキシシラン、3-アミノプロビルトリメトキシシラン、3-アミノプロビルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロビルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロビルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロビルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロビルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロビルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロビルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロビルトリエトキシシラン、3-ウレイド

プロビルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロビルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、メチルトリフェノキシシラン等が挙げられる。これらの中でも、トリアルコキシシラン類が好ましく、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等が好ましい。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【ロロ32】一般式(a)において、nが2であるオルガノシランとしては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロビルジメトキシシラン、ジ-i-プロビルジメトキシシラン、ジ-i-プロビルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、n-ベンズル・メチルジメトキシシラン、n-ベンズル・メチルジエトキシシラン、シクロヘキシリ・メチルジメトキシシラン、シクロヘキシリ・メチルジエトキシシラン、フェニル・メチルジメトキシシラン、フェニル・メチルジエトキシシラン。

【ロロ33】ジ-n-ベンズルジメトキシシラン、ジ-n-ベンズルジエトキシシラン、ジ-n-ヘキシリジメトキシシラン、ジ-n-ヘキシリジエトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-n-オクチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシリジメトキシシラン、ジシクロヘキシリジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類のほか、ジメチルジアセチルオキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

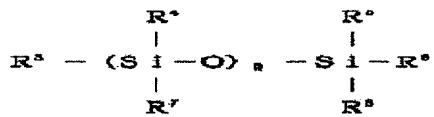
【ロロ34】以上の一般式(a)で表されるオルガノシランにおいては、R₁S-I (O R2) 3で表されるオルガノシランが、40モル%以上を占めるのが好ましく、50モル%以上を占めるのがより好ましい。

【ロロ35】前記オルガノシランは、得られるガスパリヤ層の強度に優れる点で、加水分解物、部分縮合物等として用いるのが好ましい。前記ガスパリヤ層における、前記オルガノシランの含有量としては、10~99体積%が好ましく、30~95体積%がより好ましい。

【ロロ36】-オルガノポリシロキサン- 前記オルガノポリシロキサンとしては、特に制限はないが、下記一般式(b)で表されるオルガノポリシロキサンが好ましい。

【ロロ37】一般式(b)

【化11】



【0038】一般式 (b)において、R₃～R₈は、同一又は異なる炭素数1～8の有機基を表す。R₃～R₈は、アルコキシ基及び水酸基のいずれかを含む。mは1以上である。

【0039】R₃～R₈で表される炭素数1～8の有機基としては、例えば、γ-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基、ビニル基、フェニル基、γ-メタクリルオキシプロピル基等の(メタ)アクリル酸エステル基、γ-グリシドキシプロピル基等のエポキシ含有アルキル基、γ-メルカブトプロピル基等のメルカブト含有アルキル基、γ-アミノプロピル基等のアミノアルキル基、γ-イソシアネートプロピル基等のイソシアネート含有アルキル基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、シクロヘキシリ基、シクロペンチル基等の脂環状アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基等の直鎖状若しくは分岐状アルコキシ基、アセチル基、プロピオニル基、チアリル基、パレリル基、カブロイル基等のアシリル基等が挙げられる。

【0040】前記オルガノポリシロキサンは、得られるガスバリヤ層の強度に優れる点で、加水分解物、部分縮合物等として用いるのが好ましい。

【0041】前記加水分解物又は部分縮合物を得る場合、その加水分解又は縮合における反応性の点で、一般式 (b)においては、mが1以上で、かつ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が150～10, 000であるオルガノポリシロキサンが好ましい。該オルガノポリシロキサンにおけるポリスチレン換算の重量平均分子量としては、200～8, 000であるのがより好ましい。前記ポリスチレン換算の重量平均分子量が、150未満であると、形成されるガスバリヤ層に亀裂が生じ易く、ガスバリヤ性が悪化することがある一方、10, 000を超えると、形成されるガスバリヤ層の硬化が不充分となり易く、そのため得られるガスバリヤ層の硬度が低下し、ガスバリヤ性が悪化することがある。

【0042】前記ガスバリヤ層における、前記オルガノポリシロキサンの含有量としては、10～99体積%が好ましく、30～95体積%がより好ましい。

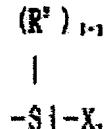
【0043】—シリル基含有ビニル系重合体—

前記シリル基含有ビニル系重合体は、主鎖がビニル系重合体からなり、その末端又は側鎖に、加水分解性基及び水酸基の少なくともいすれかと結合したケイ素原子を含むシリル基を有するのが好ましい。該シリル基は、前記重合体1分子中に、1以上有するのが好ましく、2以上有するのがより好ましい。該シリル基としては、下記一

般式 (c) で表されるのが好ましい。

【0044】—般式 (c)

【化2】



【0045】—般式 (c) において、Xは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基等の加水分解性基、及び、水酸基の少なくともいすれかである。R₉は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、及び、炭素数1～10のアラルキル基の少なくともいすれかである。nは1～3の整数である。

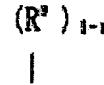
【0046】前記シリル基含有ビニル系重合体は、

(イ) ヒドロシラン化合物を、炭素-炭素二重結合を有するビニル系重合体と反応させて製造してもよく、又、

(ロ) 下記一般式 (d) で表されるシラン化合物と、各種ビニル系化合物とを重合して製造してもよく、その製造方法は特に限定されるものではない。

【0047】—般式 (d)

【化3】



【0048】—般式 (d) において、X、R₉、及び、nは、一般式 (c) と同様である。R₁₀は、重合性二重結合を有する有機基である。

【0049】ここで、前記(イ)の製造方法で用いられるヒドロシラン化合物としては、例えばメチルジクロルシラン、トリクロルシラン、フェニルジクロルシラン等のハロゲン化ジラン類；メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどのアルコキシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシランなどのアシロキシラン類；メチルジアミノキシシラン、トリアミノキシシラン、ジメチルアミノキシシラン、トリアミノシラン等のアミノシラン類；などが挙げられる。

【0050】前記(イ)の製造方法で用いられるビニル系重合体としては、水酸基を含む重合体以外であれば特に限定ではなく、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、

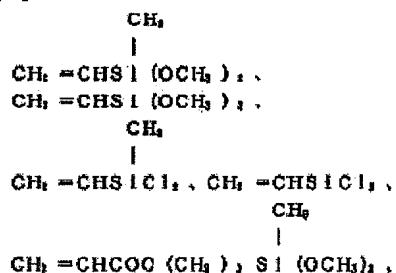
(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシリ、シクロヘキシリ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸等のカルボン酸と、無水マレイン酸との酸無水物；グリシジ

ル（メタ）アクリレート等のエポキシ化合物；ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ化合物；（メタ）アクリルアミド、イタコン酸ジアミド、 α -エチルアクリルアミド、クロトンアミド、フマル酸ジアミド、マレイン酸ジアミド、N-ブロモキシメチル（メタ）アクリルアミド等のアミド化合物；アクリロニトリル、ステレン、 α -メチルステレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等から選ばれるビニル系化合物を共重合したビニル系重合体等が好ましい。

【0051】前記（口）の製造方法で用いられるシラン化合物としては、例えば以下に示す具体例が好適に挙げられる。

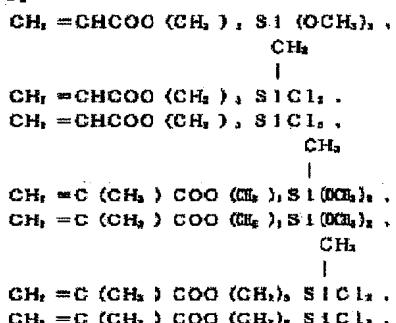
【0052】

【化4】



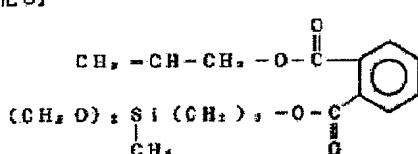
【0053】

【化5】



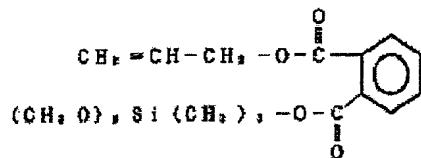
【0054】

【化6】



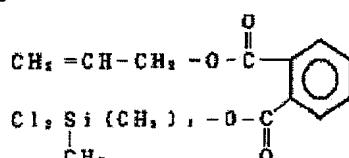
【0055】

【化7】



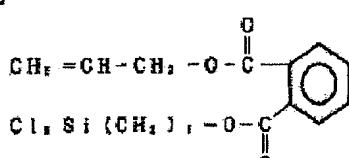
【0056】

【化8】



【0057】

【化9】



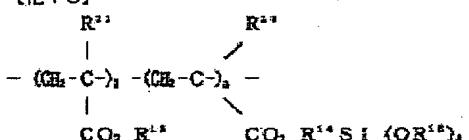
【0058】また、前記（口）の製造方法で用いられるビニル系化合物としては、前記（イ）の製造方法でビニル系重合体の重合時に用いられるビニル系化合物を用いることができるが、前記（イ）の製造方法に記載された以外に、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド等の水酸基を含むビニル系化合物を用いることもできる。

【0059】以上説明したシリル基含有ビニル系重合体の具体的な例としては、例えば下記一般式（e）で表される化合物等が挙げられる。

-般式（e）

【0060】

【化10】



【0061】-般式（e）において、R 1 1及びR 1 3は、水素原子又はメチル基である。R 1 2は、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、n-ブチル基、n-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基である。R 1 4は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数1～4のアルキレン基である。R 1 5は、-般式（c）で説明したR 9と同様である。又-般式（e）において、比（m

$\wedge (1+m)$) としては、0, 0.1~0.4 が好ましく、0.02~0.2 がより好ましい。該シリル基含有ビニル系重合体の数平均分子量としては、2,000~100,000 が好ましく、4,000~50,000 がより好ましい。

【0062】前記シリル基含有ビニル系重合体の具体的商品としては、鍵淵化学工業(株)製、カネカゼムラック等が挙げられる。

【0063】前記シリル基含有ビニル系重合体の、前記ガスパリヤ層における含有量としては、10~99体積% が好ましく、30~95体積% がより好ましい。前記シリル基含有ビニル系重合体を、オルガノシラン、オルガノシランの加水分解物、及び、オルガノシランの部分縮合物の少なくともいずれかと混合する場合は、オルガノシラン、オルガノシランの加水分解物、及び、オルガノシランの部分縮合物の少なくとも 1 種の 100 質量部に対し、2~200 質量部の割合で配合するのが好ましい。

【0064】前記割合が、2 質量部未満であると、得られるガスパリヤ層の柔軟性が乏しく、クラックが入り易くなり、ガスパリヤ性が低いことがある一方、200 質量部を超えると、形成されるガスパリヤ層の緻密性が低くなり、ガスパリヤ性が低くなることがある。

【0065】—シリル基含有フッ素系重合体—
前記シリル基含有フッ素系重合体は、主鎖がフッ素系重合体からなり、その末端又は側鎖に、加水分解性基及び水酸基の少なくともいずれかと結合したケイ素原子を含むシリル基を有するのが好ましい。該シリル基としては、前記「シリル基含有ビニル系重合体」の項で述べたのと同様のシリル基が総て好適に挙げられる。該シリル基含有フッ素系重合体は、ガスパリヤ層を後述のように硬化させる場合、そのシリル基中の加水分解性基や水酸基等を、前記オルガノシラン、オルガノポリシロキサン成分等と共に組合させることにより、ガスパリヤ層に、優れた塗膜性能を付与することができる。

【0066】前記シリル基含有フッ素系重合体における、前記シリル基の含有量としては、ケイ素原子に換算して、シリル基の導入前の重合体に対し、通常、0.0~0.1~20 質量% 程度が好ましい。

【0067】前記シリル基含有フッ素系重合体は、フッ素原子を含有する単量体(以下「フッ素原子含有単量体」と称することある)、及び、シリル基を有する単量体を重合して得るのが好ましく、所望により、これらの単量体と共重合可能な他の単量体を含めて重合してもよい。又、該シリル基含有フッ素系重合体においては、その炭素-炭素二重結合において、S-I-H 基を含有するヒドロシラン化合物を付加させてもよい。

【0068】前記フッ素原子含有単量体としては、例えば、1 以上の重合性の不飽和二重結合基、及び、1 以上のフッ素原子を有する化合物を挙げることができる。こ

れらのフッ素原子含有単量体としては、例えば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、3,3,3-トリフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンなどのフルオロオレフィン類；

【0069】一般式 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{Rf}$ (Rf は、フッ素原子を含むアルキル基又はアルコキシアルキル基を表す。) で表される(フルオロアルキル)ビニルエーテル、(フルオロアルコキシアルキル)ビニルエーテル類；パーアルオロ(メチルビニルエーテル)、パーアルオロ(エチルビニルエーテル)、パーアルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーアルオロ(ブチルビニルエーテル)、パーアルオロ(イソブチルビニルエーテル)等のパーアルオロ(アルキルビニルエーテル)類；パーアルオロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)等のパーアルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類；2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-ベンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーアルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーアルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーアルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーアルオロデシル)エチル(メタ)アクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチル(メタ)アクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等のフッ素含有(メタ)アクリル酸エステル類等が挙げられる。これらのフッ素原子含有単量体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に、フッ素原子含有単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン及びパーアルオロアルキルパーアルオロビニルエーテル、又は、ヘキサフルオロプロピレン及びパーアルオロアルコキシアルキルパーアルオロビニルエーテルを組み合わせて使用するのが好ましい。前記重合の際の、全単量体における、フッ素原子含有単量体の含有量としては、1~99 質量% が好ましく、5~90 質量% がより好ましい。

【0070】前記シリル基を有する単量体としては、前記「シリル基含有ビニル系重合体」の項で説明した一般式 (d) で表されるシラン化合物等が挙げられ。該シラン化合物としては、前記「シリル基含有ビニル系重合体」の項における(口)の製造方法で用いられるシラン化合物の各具体例が総て好適に挙げられる。

【0071】前記他の単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、i-アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシ

ル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシリ（メタ）アクリレート等の炭素数1~12のアルキル基を持つ（メタ）アクリレート单量体；ステレン、α-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-エトキシスチレン、3、4-ジメチルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、4-t-ブチルスチレン、2、4-ジクロロスチレン、2、5-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレン等の芳香族ビニル单量体；ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアミル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシリ（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；アリルグリジルエーテル、グリジル（メタ）アクリレート、メチルグリジル（メタ）アクリレート等のエポキシ化合物；

【0072】ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペントエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の多官能性单量体；ビニルグリジルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、3-ヒドロキシベンチルビニルエーテル、5-ヒドロキシヘキシリビニルエーテル等のヒドロキナルキルもしくはグリジルビニルエーテル類；アリルグリジルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等のアリルエーテル類；

【0073】メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブロビルビニルエーテル、イソブロビルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシリビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、n-デシルビニルエーテル、2-エチルヘキシリビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類；（メタ）アクリルア

ミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブロトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N、N'-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイイン酸アミド、マレイミド等の酸アミド化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、脂肪酸ビニルエステル化合物等のビニル化合物；1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオベンチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエン、イソブレン、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基等の置換基で置換された置換直鎖共役ベンタジエン類、直鎖状又は側鎖状の共役ヘキサジエン等の脂肪族共役ジエン；（メタ）アクリル酸、フマル酸、イタコン酸、モノアルキルイタコン酸、マレイイン酸、クロトン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサビドロフタル酸等のエチレン性不饱和カルボン；

【0074】アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル；4-（メタ）アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビベリジン、4-（メタ）アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビベリジン、4-（メタ）アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルビベリジン等のビベリジン系モノマー；ジカプロラクトン等が挙げられる。これらの他の单量体は、1種单独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0075】前記重合の際、全单量体における、前記他の单量体の使用量としては、1~98質量%が好ましく、5~90質量%がより好ましい。

【0076】前記ヒドロシラン化合物としては、前記「シリル基含有ヒニル系重合体」における（イ）の製造方法で用いられるヒドロシラン化合物で述べたのと同様のヒドロシラン化合物が好適に挙げられる。前記重合の際、全单量体における、前記ヒドロシラン化合物の使用量としては、1~98質量%が好ましく、5~90質量%がより好ましい。

【0077】前記シリル基含有フッ素系重合体を製造する際の重合方法としては、例えば、一括して单量体を添加して重合する方法、单量体の一部を重合した後、その残りを、連続的又は断続的に添加する方法、又は、单量体を、重合の始めから連続的に添加する方法等が挙げられる。これらの中の重合方法は適宜組み合わせて重合してもよい。好ましい重合方法としては、溶液重合等が挙げられる。溶液重合に使用される溶媒は、通常のものを使用できるが、そのうちケトン類、アルコール類が好ましい。この重合方法において、重合開始剤、分子量調整剤、キレート化剤、及び、無機電解質等は、公知のものを適宜使用することができる。以上のシリル基含有フッ素系重合体の重量平均分子量としては、1, 000~5, 000, 000が好ましく、5, 000~300, 000

がより好ましい。

【0078】前記シリル基含有フッ素系重合体の、前記ガスパリヤ層における含有量としては、10～99体積%が好ましく、30～95体積%がより好ましい。

【0079】前記シリル基含有フッ素系重合体を、オルガノシラン、オルガノシランの加水分解物、及び、オルガノシランの部分結合物の少なくともいずれかと混合する場合は、オルガノシラン、オルガノシランの加水分解物、及び、オルガノシランの部分結合物の少なくとも1種の100質量部に対し、2～2000質量部の割合で配合するのが好ましい。

【0080】前記割合が、2質量部未満であると、形成されるガスパリヤ層にクラックが入り易く、ガスパリヤ性が低下することがある一方、2000質量部を超えると、形成されるガスパリヤ層における耐候性が悪化することがある。

【0081】—ポリビニルアルコール・エチレン-ビニルアルコール共重合体—

前記ポリビニルアルコールは、一般にポリ酢酸ビニルをケン化して得られるものであり、酢酸基が数十%残存している部分ケン化ポリビニルアルコールでも、酢酸基が数%以下しか残存していないか、若しくは酢酸基が残存しない完全ケン化ポリビニルアルコールまで含み、特に限定はないが、シラノール変性ポリビニルアルコール、けん化度がモル百分率で70%以上のポリビニルアルコール等が好ましい。

【0082】前記ポリビニルアルコールの具体例としては、(株)クラレ製、RSポリマー-RS-110(ケン化度=9.9%、重合度=1,000)、同社製、クラレポバールLM-2090(ケン化度=4.0%、重合度=2,000)、日本合成化学工業(株)製、ゴーセノールNM-14(ケン化度=9.9%、重合度=1,400)等が挙げられる。

【0083】前記エチレン-ビニルアルコール共重合体は、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、即ち、エチレン-酢酸ビニルランダム共重合体をケン化して得られるものであり、酢酸基が数%残存している部分ケン化物でも、酢酸基が数%以下しか残存していないか、若しくは酢酸基が残存しない完全ケン化物まで含み、特に限定されるものではない。エチレン-ビニルアルコール共重合体中のエチレン含量としては、25～50モル%が好ましく、30～45モル%がより好ましい。

【0084】前記エチレン-ビニルアルコール共重合体の具体例としては、(株)クラレ製、エバールEP-F101(エチレン含量=32モル%)、日本合成化学工業(株)製、ソアノールD2908(エチレン含量=29モル%)等が挙げられる。

【0085】前記ポリビニルアルコール及びエチレン-ビニルアルコール共重合体における重量平均分子量としては、1,000～1,000,000が好ましく、1

0,000～200,000がより好ましい。これらのポリビニルアルコール及びエチレン-ビニルアルコール共重合体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0086】前記ポリビニルアルコール及びエチレン-ビニルアルコール共重合体は、ガスパリヤ性、耐候性、耐有機溶剤性、透明性、熱処理後のガスパリヤ性等に優れ、又、前記オルガノシラン、オルガノポリシロキサン成分と共に結合することにより、優れた塗膜性能を付与することができる。

【0087】前記ポリビニルアルコール及びエチレン-ビニルアルコール共重合体成分の、前記ガスパリヤ層における含有量としては、10～99体積%が好ましく、30～95体積%がより好ましい。前記ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体を、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、及び、オルガノシランの部分結合物の少なくとも1種の100質量部に対し、2～2000質量部の割合で配合するのが好ましい。前記割合が、2質量部未満であると、形成されるガスパリヤ層にクラックが入り易く、ガスパリヤ性が低下することがある一方、2000質量部を超えると、形成されるガスパリヤ層における耐候性が悪化することがある。

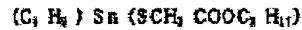
【0088】—その他の成分—

前記その他の成分としては、前述のポリマーを好適に硬化可能な硬化促進剤等が挙げられる。前記硬化促進剤としては、塩酸等の無機酸；オクチル酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミニ酸、炭酸等のアルカリ金属塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物；アルキルチタン酸、リン酸、メタヌスルホン酸、マートルエンスルホン酸、フタル酸等の酸性化合物；エチレンジアミン、ヘキサンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、ビペリジン、ビペラジン、メタフェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、エボキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン、マー(2-アミノプロピルトリエトキシシラン、マー(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、マー(2-アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、マー-アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミン系化合物、(C₄H₉)₂Sn(OOC)₂H₂Br 2、(C₄H₉)₂Sn(OOC)₂HCOOCH₃ 2、(C₄H₉)₂Sn(OOC)₂=CHCOOCH₃ 2、(C₈H₁₇)₂Sn(OOC)₂CH=CHCOOCH₃ 2、(C₈H₁₇)₂Sn(OOC)₂CH=CHCOOCH₃ 2、(C₈H₁₇)₂Sn

(OCOC(=O)CH₂COOC₄H₉)₂, (C₈H₁₇)₂Sn(OCOC(=O)CH₂COOC₄H₉)₂, Sn(OCOC(=O)CH₂COOC₄H₉)₂等のカルボン酸型有機スズ化合物; (C₄H₉)₂Sn(SCH₂COOC₈H₁₇)₂, (C₄H₉)₂Sn(SCH₂COOC₈H₁₇)₂, (C₈H₁₇)₂Sn(SCH₂COOC₈H₁₇)₂, (C₈H₁₇)₂Sn(SCH₂CH₂COOC₈H₁₇)₂, (C₈H₁₇)₂Sn(SCH₂COOC₈H₁₇)₂, (C₈H₁₇)₂Sn(SCH₂COOC₁₂H₂₅)₂,

[0089]

[化11]

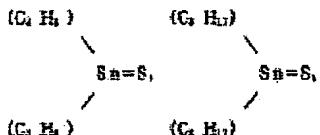


↓

[0090] (C₄H₉)₂Sn(SCH₂COOC₈H₁₇)₂等のメルカプチド型有機スズ化合物;

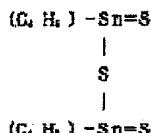
[0091]

[化12]



[0092]

[化13]



[0093] 等のスルフィド型有機スズ化合物; (C₄H₉)₂SnO, (C₈H₁₇)₂SnO, 又は (C₄H₉)₂SnO, (C₈H₁₇)₂SnO等の有機スズオキサイドとエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチル等のエステル化合物との反応生成物等の有機スズ化合物等が使用される。これらの硬化促進剤の、前記ガスパリヤ層における割合としては、ガスパリヤ層組成物の固形分100質量部に対し、0.5~5.0質量部が好ましく、0.5~3.0質量部がより好ましい。

[0094] <ガスパリヤ層の形成方法等> 前記ガスパリヤ層の形成方法としては、ガスパリヤ性の向上的点で、前記無機粒子を生成し得る無機粒子生成物質、及び、前記有機素材等を含むガスパリヤ層形成用塗布液を、前記プラスチックフィルム上に塗布し形成するのが好ましい。該塗布の方法としては、特に制限なく、グラビアコート、ロールコート、ドクターナイフ法、ダイコート、ディップコート、バーコート法等のコーティング

法が挙げられる。

【0095】前記無機粒子生成物質としては、例えば、テトラブトキシジルコニウム等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記ガスパリヤ層の形成においては、前記塗布の後適宜加熱し、有機素材を硬化させることにより、前記無機粒子が好適に生成され、ガスパリヤ性に極めて優れるガスパリヤ層が形成される。この場合、前記ガスパリヤ層形成用塗布液に、予め硬化促進剤等を含有させておいてもよい。前記加熱の温度としては、有機素材の材質及び組成等により異なるが、50~300°C程度が好ましい。該加熱の時間としては、0.5~60分程度が好ましい。

【0096】尚、前記ガスパリヤ層形成用塗布液は、前記無機粒子生成物質及び前記有機素材を、同時に所定溶媒に添加し調製してもよく、予め各々を所定溶媒に溶解させたものを混合し調製してもよい。また、前記有機素材は、前記無機粒子生成物質の存在下で、その単量体を合成して得てもよい。

【0097】前記ガスパリヤ層の厚みとしては、0.1~1.0μmが好ましく、1~5μmがより好ましい。前記厚みが、0.1μm未満であると、ガスパリヤ性が充分でないことがある一方、1.0μmを超えると、薄膜化・量化の点で充分でないことがある。

【0098】【水蒸気パリヤ層】前記水蒸気パリヤ層における水蒸気透過率としては、温度0~40°C、湿度90%RHの条件で2g/m²·day以下である必要がある。又、温度25°C、湿度90%の条件で2g/m²·day以下であるのが好ましく、この条件で0.5g/m²·day以下であるのが更に好ましい。前記水蒸気透過率(0~40°C、湿度90%RH)が、2g/m²·dayを超えると、高湿度下において良好なガスパリヤ性を示さず、液晶の性能が維持できない。

【0099】前記水蒸気パリヤ層の材料としては、例えば、ノルボルネン系樹脂等が好適である。尚、ノルボルネン系樹脂の水蒸気透過率(温度25°C、湿度90%RH)は、1.0.0μm当たり、通常0.2g/m²·day程度である。

【0100】前記ノルボルネン系樹脂は、ノルボルネン骨格を繰り返し単位として有しており、その具体例としては、特開昭52-252405号公報、特開昭52-252407号公報、特開平2-133413号公報、特開昭53-145324号公報、特開昭53-264626号公報、特開平1-240517号公報、特公昭57-8815号公報、特開平5-39403号公報、特開平5-43663号公報、特開平5-43834号公報、特開平5-70655号公報、特開平5-279554号公報、特開平6-206985号公報、特開平7-62028号公報、特開平8-175411号公報、特開平9-241484号公報等に記載されたもの

が好適に利用できるが、これらに限定されるものではない。また、これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

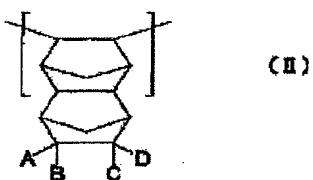
【0101】本発明においては、前記ノルポルネン系樹脂の中でも、下記構造式(I)～(IV)のいずれかで表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

【0102】

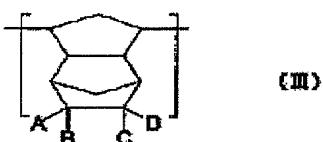
【化14】



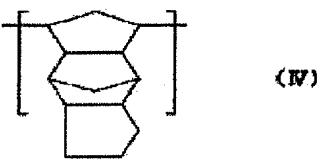
(I)



(II)



(III)



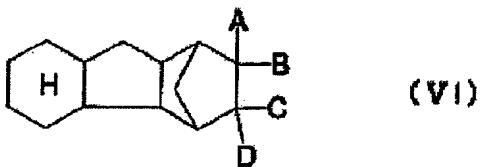
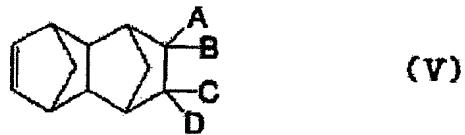
(IV)

【0103】前記構造式(I)～(IV)中、A、B、C及びDは、各々独立して、水素原子又は1価の有機基を表す。

【0104】また、前記ノルポルネン系樹脂の中でも、下記構造式(V)又は(VI)で表される化合物の少なくとも1種と、これと共に重合可能な不飽和環状化合物とをメタセシス重合して得られる重合体を水素添加して得られる水添重合体も好ましい。

【0105】

【化15】



【0106】前記構造式(V), (VI)中、A, B, C及びDは、各々独立して、水素原子又は1価の有機基を表す。

【0107】前記ノルボルネン系樹脂の重量平均分子量としては、5, 000~1, 000, 000程度であり、8, 000~200, 000が好みしい。

【0108】このようなノルボルネン系樹脂としては、市販品を用いることができ、例えば、JSR社製の「アートン」、日本ゼオン社製の「ゼオネットス」及び「ゼオノア」、三井石油化学製の「A.P.O.」などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0109】前記水蒸気パリヤ層の厚みとしては、各々10~300μmが好みしく、50~200μmがより好みしい。前記厚みが、300μmを超えると、津膜化・絶縁化の点で、充分でないことがある。

【0110】【その他の部材】前記その他の部材としては、ハードコート層、保護層、密着層、透明導電層、カラーフィルター、等が挙げられる。

【0111】前記ハードコート層、保護層、密着層の材質としては、エポキシ樹脂、エポキシアクリレート、SiO₂、Si_xO、Al₂O₃、Si₃N₄、TiO₂、Al₂N、ZnO、ZnS、ZrO₂、SiC、Si₂O₅N、Si₂O₅H、Si₂N₂H、Si₂O₅N₂H、等が挙げられる。前記ハードコート層及び密着層は、前記ガスパリヤ層の上に配されるのが好みしい。

【0112】前記透明導電層の材質としては、ITO(酸化スズインジウム)等の透明導電層の材質として公知のものが挙げられる。該透明導電層は、前記ハードコート層及び密着層の上に配されるのが好みしい。

【0113】前記カラーフィルターの材質としては、染料系(染色: フォトリソ、染料分散: エッティング)、顔料系(フォトリソ、エッティング、印刷、電着、蒸着)、金属酸化物系、コレステリック液晶系、等のカラーフィルターの材質として公知のものが挙げられる。該カラーフィルターは、前記ハードコート層及び密着層等と、前

記透明導電層と、の間に配されるのが好みしい。

【0114】<表示装置用基板の物性、構成・製造方法>前記表示装置用基板のガスパリヤ性としては、酸素透過率(40°C, 9.0%RH)で、300cc/m²·day·atm以下が好みしく、1, 500cc/m²·day·atm以下がより好みしい。前記酸素透過率が前記数値範囲内であれば、ガスパリヤ性に優れ、液晶を好適に保護可能な表示装置用基板が提供できる。

【0115】本発明の表示装置用基板は、図1に示すように、表示装置用基板1が、水蒸気パリヤ層2、2間に、ガスパリヤ層3を少なくとも一層有し、これにより、優れたガスパリヤ効果を発し得る。この場合、図1に示すように、水蒸気パリヤ層2上にガスパリヤ層3を塗布形成し、ガスパリヤ層3上に水蒸気パリヤ層2を接着層として表示装置用基板1を製造することができる。また、図3に示すように、水蒸気パリヤ層2形成用材料、ガスパリヤ層3形成用材料、及び、所望により接着層形成用材料を、押出ダイ内部に導き、該ダイ内部もしくはダイの開口部で各材料を接触させ、一体化させて共押出しし接着層として形成することもできる。前記ダイとしては、特に制限はないが、Tダイを好適に用いることができる、該Tダイの内部形状としては、特に制限はなく種々の形状が挙げられる。所望により、押し出された溶融状態の接着層を、複数のロールに張架させ、該ロールの回転に追従させて移動させることにより、接着層の厚みを所望の厚みに調整することができる。

【0116】図3は、前記共押出しに好適に用いられる共押出装置の概略構成図である。共押出装置20は、押出ダイ22、押出器24、25、及び、張架ロール28、30、32を有する。共押出装置20において、押出器24及び押出器25内に格納された、ガスパリヤ層3形成用材料及び水蒸気パリヤ層2形成用材料は、押出ダイ22内部に導かれ、押出ダイ22の開口部で合流し、各材料が接触し一体化されて接着層3が形成される。押出ダイ22内部では、押出器25から導かれる水

蒸気パリヤ層 2 形成用材料が二手に分かれ、ガスパリヤ層 3 形成用材料を挟んで、水蒸気パリヤ層 2 、 2 形成用材料が配される構成となっている。尚、各材料の密着性が悪い場合には、更に、接着層形成用の押出器を設けてもよい。形成された接着層体 $3\cdot4$ は、回転する張架ロール $2\cdot8$ 、 $3\cdot9$ により張架され、張架ロール $2\cdot8$ 、 $3\cdot9$ の回転に追従して移動し、所望の厚みに調整されフィルム状乃至シート状に成形され、適宜延伸等により、本発明の表示装置用基板が製造される。

【0117】また本発明の他の態様として、図2に示すように水蒸気パリヤ層 2 上に、ガスパリヤ層 3 を塗布形成したフィルムと、水蒸気パリヤ層 2 上にガスパリヤ層 3 を塗布形成したフィルムとを、ガスパリヤ層 3 、 3 同士が接するように貼合せて、表示装置用基板 $1\cdot0$ を製造することもできる。

【0118】<表示装置用基板の用途等>以上述べた本発明の表示装置用基板では、軽量化・薄型化が容易で、衝撃に強く、ガスパリヤ性に優れ、広帯域において高性能を示すため、種々の分野の表示装置として利用可能な液晶表示装置に好適に利用可能である。

【0119】
【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、下記実施例において、酸素透過率及び水蒸気透過率は、前記ガス透過率測定装置（OX-TRAN2/20；モコン社製）により求めた値である。

（実施例1）

-ガスパリヤ層形成用塗布液の調製-

--有機素材含有溶液の調製--

1.0質量%シラノール変性ポリビニルアルコールの水／イソプロピルアルコール混合溶液（重量比=7/3） $5\cdot1$ 0質量部に、0.01mol%の塩酸水溶液を5.0質量部加え、4.0°Cに加热・搅拌した後、メチルトリメトキシシラン5.0質量部及びテトラエトキシシラン15.0質量部の混合液を1.5時間かけて滴下し、更に2時間反応を続けた後、室温まで冷却し有機素材含有溶液を調製した。

【0120】-無機粒子生成物質の添加・混合及びガスパリヤ層形成用塗布液の調製-
テトラブトキシジルコニウム1.5質量部にアセチルアセトン0.5質量部を加え、6.0°Cで30分搅拌後、イソプロピルアルコールを8質量部加えた溶液を、前記有機素材含有溶液に添加し混合した。更に、1%表面処理堿母の水／イソプロピルアルコール混合溶液（水／イソプロピルアルコール重量比=7/3） $5\cdot1$ 0質量部を、1時間かけて同様に添加し混合してガスパリヤ層形成用塗布液を調製した。

【0121】-表示装置用基板の作製-

得られたガスパリヤ層形成用塗布液を、温度20~25°C、湿度55~60%RHの環境で、ノルボルネン樹脂

（日本ゼオン社製、「ゼオノア Z1600」）製フィルム（厚み：10.0μm、水蒸気透過率（40°C、湿度9.0%RH）；0.2g/m²·day）表面にバーポーターにて塗布し、ドライオーブンにて100°Cで1.0分間乾燥させ、厚み5μmのガスパリヤ層（酸素透過率（40°C、60%RH）；100μm当たり0.1cc/m²·day·atm以下）を形成し、このガスパリヤ層上に同様のノルボルネン樹脂（日本ゼオン社製、「ゼオノア Z1600」）製フィルム（厚み：10.0μm）を接着し、表示装置用基板を作製した。又、2枚の前記ノルボルネン樹脂製フィルム同士を接着し貼り合わせた構成のものを、比較例1の表示装置用基板とした。

【0122】<酸素透過率の測定>得られた表示装置用基板について、酸素透過率（40°C、9.0%RH）を求めた。結果を表1に示す。

【0123】（実施例2）実施例1の「無機粒子生成物質の添加・混合及びガスパリヤ層形成用塗布液の調製」において、「1%表面処理堿母の水／イソプロピルアルコール混合溶液（水／イソプロピルアルコール重量比=7/3） $5\cdot1$ 0質量部」を添加しなかったほかは、実施例1と同様にして実施例2の表示装置用基板を作製（ガスパリヤ層における酸素透過率（40°C、60%RH）；100μm当たり0.1g/m²·day·atm以下）。実施例1と同様にして各評価を行なった。結果を表1に示す。

【0124】（実施例3）

-ガスパリヤ層形成用塗布液の調製-

--有機素材含有溶液の調製--

1.0質量%エチレン-ビニルアルコール共重合体の水／イソプロピルアルコール混合溶液（重量比=3/7） $4\cdot0$ 0質量部に、メチルトリメトキシシラン1.50質量部、テトラエトキシシラン15.0質量部、3.0質量%コロidalシリカのイソプロピルアルコール溶液7.5質量部、及び、水2.3質量部を加え、4.0°Cに加热・搅拌して3時間反応させ有機素材含有溶液を調製した。

【0125】-無機粒子生成物質の添加・混合及びガスパリヤ層形成用塗布液の調製-
テトラブトキシジルコニウム1.5質量部にアセチルアセトン0.5質量部を加え、6.0°Cで30分搅拌後、イソプロピルアルコールを8質量部加えた溶液を、前記有機素材含有溶液に添加し混合した。更に、1%表面処理堿母の水／イソプロピルアルコール混合溶液（水／イソプロピルアルコール重量比=3/7） $4\cdot0$ 0質量部を、1時間かけて同様に添加し混合してガスパリヤ層形成用塗布液を調製した。

【0126】-表示装置用基板の作製-

前記ガスパリヤ層形成用塗布液を用い、実施例1と同様にして厚み5μmのガスパリヤ層（ガスパリヤ層における酸素透過率（40°C、60%RH）；0.1cc/m²·day·atm以下）を形成し、このガスパリヤ層上に同様のノルボルネン樹脂（日本ゼオン社製、「ゼオノア Z1600」）製フィルム（厚み：10.0μm）を接着し、表示装置用基板を作製した。

2・day・atm以下)を有する実施例3の表示装置用基板を得た。

【0127】<ガスバリヤ層の分析>得られた表示装置用基板のガスバリヤ層を、実施例1と同様に分析した。結果を表1に示す。

【0128】<酸素透過率の測定>得られた表示装置用基板について、実施例1と同様にして酸素透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0129】(実施例4)実施例3の「無機粒子生成物質の添加・混合及びガスバリヤ層形成用塗布液の調製」において、「196表面処理母の水/イソプロピルアルコール混合溶液(水/イソプロピルアルコール重量比=3/7)400質量部」を添加しなかったほかは、実施例3と同様にして実施例4の表示装置用基板を作製(ガスバリヤ層における酸素透過率(40°C, 60%RH); 10.0μm当たり0.1cc/m²・day・atm以下)し、実施例3と同様にして各評価を行なった。結果を表1に示す。

【0130】(実施例5)

-ガスバリヤ層形成用塗布液の調製-

-有機素材含有溶液の調製-

メチルトリメトキシシラン100質量部に、水20質量部を加え、40°Cに加热・搅拌し、3時間反応させ有機素材含有溶液を調製した。

【0131】-無機粒子生成物質の添加・混合及びガスバリヤ層形成用塗布液の調製-
テトラブロキシシリコニアム1.5質量部にアセチルアセトシ0.5質量部を加え、60°Cで30分搅拌後、イソプロピルアルコールを8質量部加えた溶液を、前記有機素材含有溶液に添加し混合してガスバリヤ層形成用塗布液を調製した。

【0132】-表示装置用基板の作製-

前記ガスバリヤ層形成用塗布液を用い、実施例1と同様にして厚み5μmのガスバリヤ層(ガスバリヤ層における酸素透過率(40°C, 60%RH); 1.3cc/m²・day・atm以下)を有する実施例5の表示装置用基板を得た。

【0133】<酸素透過率の測定>得られた表示装置用基板について、実施例1と同様にして酸素透過率を測定

した。結果を表1に示す。

【0134】

【表1】

	酸素透過率(cc/m ² ・ atm・ day) (40°C, 60%RH)
実施例1	0.4
実施例2	1.2
実施例3	0.4
実施例4	1.2
実施例5	25.0
比較例1	400.0

【0135】

【発明の効果】本発明によれば、軽量化・薄型化が容易で、衝撃に強く、ガスバリヤ性に優れ、広帯域において高性能を示す表示装置用基板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施態様の表示装置用基板を示す概略断面図である。

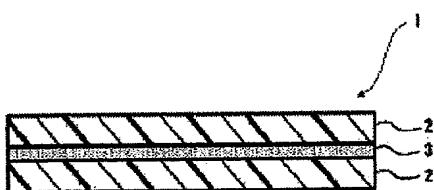
【図2】同別の一実施態様の表示装置用基板を示す概略断面図である。

【図3】本発明の一実施態様の表示装置用基板を製造する方法の一例(共押出法)を説明する概略構成図である。

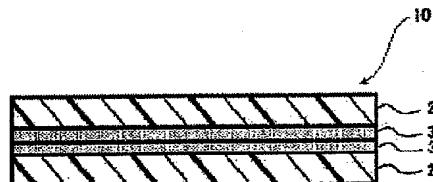
【符号の説明】

- 1: 10 表示装置用基板
- 2 水蒸気バリヤ層
- 3 ガスバリヤ層
- 2.0 共押出装置
- 2.2 押出ダイ
- 2.4 押出器
- 2.6 押出器
- 2.8 張架ロール
- 3.0 張架ロール
- 3.2 張架ロール
- 3.4 積層体

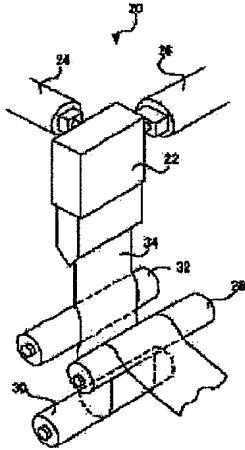
【図1】



【図2】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.7
G 02 B 1/10
G 02 F 1/1333

識別記号
500

F I
G 02 F 1/1333
G 02 B 1/10

テマコード" (参考)
500
Z

(72) 発明者 小関 売介

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2H090 JB03 JB06 JD01 JD08 JD11
JD13
2K009 BB11 CC09 CC26 CC42 DD02
DD06 EE00
4F100 AH06B AK01B AK02B AK52B
BA09 BA06 BA10A BA10C
CA23B EH20 EH46 GB41
JD02B JD04A JD04C JK10
JL03 YY00A YY00C
4J002 BC091 BD0051 BD121 BD141
BD151 BD161 BE021 BE031
BE041 BF021 BG071 BG101
BG121 CP031 DE076 DE086
DE096 DE106 DE116 DE126
DE136 DE146 DE236 DE286
DF016 DJ006 DJ016 GR00
GS00